

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/DE04/002679

International filing date: 07 December 2004 (07.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE
Number: 10 2004 002 120.1
Filing date: 14 January 2004 (14.01.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 02 February 2005 (02.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 10 2004 002 120.1

Anmeldetag: 14. Januar 2004

Anmelder/Inhaber: GKSS-Forschungszentrum Geesthacht GmbH,
21502 Geesthacht/DE

Bezeichnung: Metallhaltiger, wasserstoffspeichernder Werkstoff
und Verfahren zu seiner Herstellung

IPC: C 01 B 6/00

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 21. Januar 2005
Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Stech



GKSS-Forschungszentrum Geesthacht GmbH, Max-Planck-Str.
1, 21502 Geesthacht

Metallhaltiger, wasserstoffspeichernder Werkstoff und
Verfahren zu seiner Herstellung

Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen metallhaltigen, wasserstoffspeichernden Werkstoff, der zu seiner Hydrierung oder Dehydrierung ein Katalysationsmittel enthält, und ein Verfahren zur Herstellung eines metallhaltigen, wasserstoffspeichernden Werkstoffs.

Ein metallhaltiger Werkstoff sowie ein Verfahren dieser Art sind bekannt (DE-A-199 13 714). In dem vorgen. Dokument ist die Speicherung von Wasserstoff mittels Metallhydriden beschrieben worden. Es ist bekannt, daß Wasserstoff an sich ein idealer Träger von Energie ist, da bei seiner Rückumwandlung in Energie ausschließlich Wasser entsteht. Wasserstoff selbst kann mit Hilfe elektrischer Energie aus Wasser hergestellt werden.

Durch diesen gewissermaßen idealen Energieträger Wasserstoff ist es möglich, mit elektrischer Energie an be-

stimmten Orten, wo sie produziert wird, einen Wasserstoffspeicher zu hydrieren, d.h. zu laden, diesen an andere Orte zu transportieren und dort, wo ein Energiebedarf besteht, zu dehydrieren, d.h. zu entladen, und die freiwerdende Energie für den gewünschten Zweck zu nutzen, wobei bei der Rückumwandlung wiederum Wasser entsteht. Ein Problem stellt sich bei der Verwendung von Wasserstoff als Energieträger aber immer noch, das zwar bisher schon zu einer für viele Zwecke brauchbaren Lösung geführt wurde, für bestimmte Zwecke aber der bisher beschrittene bzw. angebotene Lösungsweg noch nicht ausreichend ist.

Bei der Speicherung von Wasserstoff mittels Metallhydriden, wie es in dem obigen Dokument beschrieben ist, wird der Wasserstoff chemisch gebunden und ein entsprechendes Metallhydrid gebildet. Durch Energiezufuhr, d.h. durch die Erwärmung des Metalls, wird der Wasserstoff wieder freigegeben, so daß die Reaktion vollständig reversibel ist. Ein Nachteil der Speicherung von Wasserstoff mittels eines Metallhydrids ist die verhältnismäßig geringe Reaktionsgeschwindigkeit, die Speicherzeiten von mehreren Stunden zur Folge hatte. Bei dem oben beschriebenen gattungsgemäßen metallhaltigen, wasserstoffspeichernden Werkstoff war zur Beschleunigung der Hydrierung oder der Dehydrierung ein Katalysationsmittel in Form eines Metalloxides hinzugegeben worden, womit eine außerordentlich hohe Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit beim Laden und Entladen erreicht worden ist, was für viele Anwendungsfälle schon zu sehr brauchbaren Lösungen für den Normaleinsatz geführt hatte. Für bestimmte Einsatzfälle ist auch der gattungsgemäße metallhaltige, wasserstoffspeichernde Werkstoff, der ein Katalysationsmittel in Form eines Metalloxides enthält, immer noch nicht ausreichend im Hinblick auf eine angestrebte bzw. notwendige Reaktionsgeschwindigkeit beim Hydrieren und Dehydrie-

ren, zumal Katalysationsmittel auf der Basis von Nitriden, Oxiden und Karbiden aufgrund ihrer zum Teil hohen Dichten eine gewichtsbezogene Speicherkapazität des wasserstoffspeichernden Werkstoffs reduzieren.

Es ist somit Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen metallhaltigen Werkstoff, wie ein Metall, eine Metallegierung, eine intermetallische Phase, Verbundwerkstoffe aus Metallen sowie entsprechende Hydride zu schaffen, mit denen die Reaktionsgeschwindigkeit beim Hydrieren und Dehydrieren gegenüber der entsprechenden Fähigkeit derartiger Metalle, Metallegierungen, intermetallische Phasen, Verbundwerkstoffen aus Metallen sowie entsprechenden Hydride, auch wenn diese Katalysationsmittel in Form von Metalloxiden enthalten, nochmals deutlich zu verbessern, so daß diese auch als Energiespeicher nutzbar sind, bei denen es auf sehr schnelle Energieaufnahme bzw. Energieabgabe ankommt bzw. ein extrem schnelles Hydrieren und Dehydrieren möglich ist, wobei ein Verfahren zur Herstellung eines metallhaltigen, wasserstoffspeichernden Werkstoffs wie eines Metalls, einer Metallegierung, einer intermetallischen Phase sowie eines Verbundwerkstoffes aus diesen Materialien einfach und kostengünstig durchführbar sein soll, so daß derart hergestellte Werkstoffe in großtechnischem Maße als Wasserstoffspeicher kostengünstig eingesetzt werden können, bei denen die technisch sehr hohe Reaktionsgeschwindigkeit bei der Hydrierung und Dehydrierung gewährleistet ist.

Gelöst wird die Aufgabe bzgl. des metallhaltigen, wasserstoffspeichernden Werkstoffs dadurch, daß das Katalysationsmittel wenigstens eine organische Verbindung umfaßt.

Der Vorteil der erfindungsgemäß als Katalysationsmittel gewählten organischen Verbindungen ist der, daß diese gegenüber Metallen als Katalysationsmittel sehr viel kostengünstiger bereitstellbar sind und sich gezeigt hat, daß dadurch die Reaktionskinetik des metallhaltigen, wasserstoffspeichernden Werkstoffs erheblich vergrößert wird und eine effektive Zunahme der katalytischen Wirkung der organischen Verbindung schon bei sehr geringen Mengen in bezug auf den eigentlichen metallhaltigen, wasserstoffspeichernden Werkstoff ausreicht, um die angestrebte, sehr hohe Reaktionskinetik zu erreichen.

Gem. einer sehr vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung ist die organische Verbindung eine flüssige organische Verbindung, wodurch erreicht wird, daß eine sehr gute Verteilung der flüssigen organischen Verbindung mit dem eigentlichen metallhaltigen, wasserstoffspeichernden Werkstoff erreicht wird, so daß der Fertigungsprozeß des metallhaltigen, wasserstoffspeichernden Werkstoffs zeitlich erheblich vermindert werden kann.

Gem. einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung des metallhaltigen Werkstoffs besteht die organische Verbindung aus einem Gemisch organischer Verbindungen, d.h. es ist grundsätzlich möglich, für bestimmte Anwendungszwecke verschiedene organische Verbindungen im gleichen metallhaltigen, wasserstoffspeichernden Werkstoff als Katalysationsmittel einzusetzen, womit bei bestimmten quantitativ und qualitativ wählbaren Gemischen eine nochmalige Verbesserung der Reaktionskinetik erreicht wird.

Ebenso ist es für bestimmte Anwendungsfälle vorteilhaft, die organische Verbindung aus organischen Mischverbindungen bestehen zu lassen, was ebenfalls bei bestimmten

qualitativen und quantitativen Mischverhältnissen und Mischbestandteilen zu einer Erhöhung der Reaktionskinetik beim Hydrieren und beim Dehydrieren des wasserstoffspeichernden Werkstoffs führt.

Ganz besonders vorteilhaft ist es, als organische Verbindung als Katalysationsmittel eine metallorganische Verbindung zu wählen, wobei die Verbindung ein Metallatom oder mehrere Metallatome umfassen kann.

Es war voranstehend dargelegt worden, daß Metall im Sinne der erfindungsgemäßen Gattung des wasserstoffspeichernden Werkstoffs auch begrifflich Metallegierungen, intermetallische Phasen, Verbundwerkstoffe aus Metallen sowie entsprechende Hydride umfassen soll.

Zudem können vorzugsweise grundsätzlich die Metalle der metallorganischen Verbindung Li, Be, B, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Cs, Ba, La, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Fr, Ra, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No oder Lw sein.

Schließlich ist es vorteilhaft, dem metallhaltigen Werkstoff und/oder dem Katalysationsmittel eine nanokristalline Struktur zu geben, womit die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrierung bzw. der Dehydrierung des metallhaltigen wasserstoffspeichernden Werkstoffs nochmals erhöht werden kann.

In Abhängigkeit des gewählten metallhaltigen, wasserstoffspeichernden Werkstoffs und in Abhängigkeit der als Katalysationsmittel gewählten organischen Verbindung kann der Gehalt der organischen Verbindung im Bereich

von 0,005 mol% und 50 mol%, vorzugsweise zwischen 0,005 mol% und 20 mol% liegen. Dabei hat sich gezeigt, daß bei einer organischen Verbindung in Form von Tetraisopropylorthotitanat $C_{12}H_{26}O_4Ti$ der Gehalt vorteilhafterweise beispielsweise im Bereich von 2 mol% liegt, wobei bei diesem Gehalt an metallorganischer Verbindung eine außerordentlich gute Reaktionskinetik erreicht worden ist.

Neben der organischen Verbindung bzw. metallorganischen Verbindung als Katalysationsmittel kann das Katalysationsmittel zusätzlich ein ebenfalls als Katalysationsmittel wirkendes Metallkarbonat umfassen.

Dabei wird sich der Umstand zunutze gemacht, daß im Vergleich zu reinen Metallen Metallkarbonate spröde sind, wodurch eine noch kleinere Partikelgröße als bisher erreicht wird und noch eine homogenere Verteilung im erfindungsgemäßen Werkstoff erreicht wird, was zur Folge haben kann, daß für bestimmte metallhaltige, wasserstoffspeichernde Werkstoffe eine ggf. noch bessere Reaktionskinetik im Vergleich zur Verwendung einer reinen organischen bzw. metallorganischen Verbindung als Katalysationsmittel erreicht wird.

Es ist aber auch möglich, anstelle des Metallkarbonats als zusätzlichem Katalysationsmittel neben der organischen bzw. metallorganischen Verbindung eine Verbindung eines Metalls mit einem Element der VI. und/oder der VII. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente zu verwenden, und es sind auch Anwendungsfälle denkbar, daß neben der organischen bzw. metallorganischen Verbindung sowohl ein Metallkarbonat als auch eine Verbindung eines Metalls mit einem Element der VI. und/oder der VII. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente als Katalysationsmittel verwendet wird. Auch für die Verbindungen

von Metallen mit Elementen der VI. und/oder VII. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente gilt, daß diese spröde sind, wodurch sich eine kleine Partikelgröße realisieren läßt und eine noch homogenere Verbindung im erfindungsgemäßen Werkstoff erreichbar ist, was zu einer Erhöhung der Reaktionskinetik, bspw. gegenüber der Verwendung metallischer Katalysationsmittel führt.

Gem. einer vorteilhaften Ausgestaltung des metallhaltigen Werkstoffs werden für bestimmte Anwendungszwecke verschiedene Verbindungen eines Metalls mit einem Element der VI. und/oder VII. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente bzw. Metallhydroxide im gleichen metallhaltigen, wasserstoffspeichernden Werkstoff als zusätzlichem Katalysationsmittel zu der organischen bzw. metallorganischen Verbindung eingesetzt, womit bei bestimmten quantitativ und qualitativ wählbaren Gemischen eine nochmalige Verbesserung der Reaktionskinetik erreicht wird.

Ebenso ist es für bestimmte Anwendungsfälle vorteilhaft, die Verbindung eines Metalls mit einem Element der VI. und/oder VII. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente bzw. das Metallhydroxid aus Mischverbindungen von Metallen mit Elementen der VI. und/oder VII. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente bzw. aus Mischmetallhydroxiden bestehen zu lassen, was ebenfalls bei bestimmten qualitativen und quantitativen Mischverhältnissen und Mischbestandteilen zu einer Erhöhung der Reaktionskinetik beim Hydrieren und beim Dehydrieren des wasserstoffspeichernden Werkstoffs führt.

Vorzugsweise ist der metallhaltige Werkstoff aber für bestimmte Anwendungsfälle derart gewählt, daß das Metall der Verbindung eines Metalls mit einem Element der VI. und/oder VII. Hauptgruppe des Periodensystems der Ele-

M

mente ein elementares Metall ist bzw. das Metallhydroxid ein Hydroxid eines elementaren Metalls ist.

Gemäß einer vorteilhaften Weiterbildung der Erfindung sind die Elemente der VI. und/oder VII. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente Mischelemente der VI. und/oder VII. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente, wobei vorzugsweise auch das Metallhydroxid ein Hydroxid eines Hydroxidgemisches sein kann.

Es ist aber auch vorteilhafterweise möglich, die Verbindung eines Metalls mit einem Element der VI. und/oder VII. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente bzw. das Metallhydroxid derart zu wählen, daß die Metalle oder Metallgemische der Verbindung eines Metalls mit einem Element der VI. und/oder VII. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente bzw. des Metallhydroxids die der Seltenen Erden ist.

Gem. einer weiteren vorteilhaften anderen Ausgestaltung der Erfindung wird das Katalysationsmittel durch unterschiedliche Verbindungen des gleichen Metalls mit einem Element der VI. und/oder VII. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente gebildet bzw. das Metallhydroxid durch unterschiedliche Hydroxide des gleichen Metalls gebildet, wodurch auch speziellen Anwendungsbereichen des wasserstoffspeichernden Werkstoffs Rechnung getragen werden kann, um bestimmten Anforderungen an die zu erreichen gewünschte Reaktionskinetik zu genügen.

Schließlich ist es bei einer noch anderen vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung möglich, daß die Verbindung eines Metalls mit einem Element der VI. und/oder VII. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente in situ auf aktivierten Oberflächen des wasserstoffspeichernden Werkstoffs durch Kontakt mit einem Element der VI.

12

und/oder VII. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente gebildet wird, wobei vorzugsweise ebenfalls das Metallhydroxid in situ auf aktivierten Oberflächen des wasserstoffspeichernden Werkstoffs durch Kontakt mit Sauerstoff und/oder Wasserstoff aus dem wasserstoffspeichernden Werkstoff gebildet wird.

Dabei können vorteilhafterweise die Oberflächen des wasserstoffspeichernden Werkstoffs chemisch und/oder mechanisch aktiviert sein bzw. werden.

Das Verfahren zur Herstellung eines metallhaltigen wasserstoffspeichernden Werkstoffs zur Lösung der o.g. Aufgabe, die gleichermaßen auch für das Herstellungsverfahren gilt, zeichnet sich dadurch aus, daß der metallhaltige Werkstoff und/oder das Katalysationsmittel einem mechanischen Mahlvorgang unterworfen wird bzw. werden.

Dadurch wird vorteilhafterweise ein Pulver aus dem metallhaltigen Werkstoff und/oder dem Katalysationsmittel erhalten, so daß sich eine optimierte Reaktionsoberfläche und eine sehr vorteilhafte Defektstruktur im Gesamtvolumen des wasserstoffspeichernden Werkstoffs ergibt und darin eine gleichmäßige Verteilung des Katalysationsmittels möglich wird.

Eine vorteilhafte Ausgestaltung des Verfahrens ergibt sich dadurch, daß der Mahlvorgang in Abhängigkeit vom metallhaltigen Werkstoff und/oder dem Katalysationsmittel zeitlich unterschiedlich lang durchgeführt wird, so daß, je nach zeitlicher Länge, die angestrebte optimale Oberfläche des wasserstoffspeichernden Werkstoffs und die angestrebte optimale Verteilung des Katalysationsmittels in diesem erreicht werden kann. Das Mahlen des Katalysationsmittels und das Mahlen des metallhaltigen Werkstoffs kann unterschiedlich lang gewählt werden und

13

wird derart gewählt, daß der Pulverisierungsgrad des metallhaltigen Werkstoffs optimal an den gewünschten Pulverisierungsgrad des Katalysationsmittels angepaßt werden.

Es ist auch gem. einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung des Verfahrens möglich, daß der metallhaltige Werkstoff zunächst dem Mahlvorgang unterworfen wird und nachfolgend nach Zugabe des Katalysationsmittels dazu der Mahlvorgang bezüglich des metallhaltigen Werkstoffs und des Katalysationsmittels fortgesetzt wird, es ist aber auch vorteilhafterweise möglich, daß zunächst das Katalysationsmittel dem Mahlvorgang unterworfen wird und nachfolgend nach Zugabe des metallhaltigen Werkstoffs dazu der Mahlvorgang bezüglich des Katalysationsmittels und des metallhaltigen Werkstoffs fortgesetzt wird.

Die vorangehend beschriebenen unterschiedlichen Modifikationen der Verfahrensführung werden jeweils gewählt in Abhängigkeit des Grades der Pulverisierung des Katalysationsmittels und des Pulverisierungsgrades des metallhaltigen Werkstoffs, die entscheidend für eine optimal mögliche Reaktionskinetik in Abhängigkeit des gewählten Metalls i.V.m. dem geeignet dazu gewählten Katalysationsmittel sind.

Es sei aber darauf hingewiesen, daß es prinzipiell möglich ist und im Rahmen der Erfindung liegt, daß vorteilhafterweise der metallhaltige Werkstoff und das Katalysationsmittel (von Anfang an) bis zum Erreichen des vorbestimmten Pulverisierungsgrades gemeinsam gemahlen werden.

Die Dauer des Mahlvorganges, die auch wiederum in Abhängigkeit des wasserstoffspeichernden Metalls und in Abhängigkeit des gewählten Katalysationsmittels gewählt

19

11

werden kann, liegt, wie Versuche ergeben haben, im unteren Bereich, d.h. schon im Bereich von wenigen Minuten, um für eine bestimmte Auswahl des wasserstoffspeichernden Werkstoffs und des Katalysationsmittels eine optimale Reaktionskinetik zu erreichen. Vorzugsweise ist die Dauer des Mahlvorganges somit im Bereich von wenigstens 1 Min. bis zu einer Dauer von 200 Std. liegend.

So ist bspw. eine besonders gute Reaktionskinetik schon bei 20 Std. des Mahlens bestimmter Katalysationsmittel gemäß der Erfindung möglich.

Um zu verhindern, daß während des Mahlvorganges des metallhaltigen wasserstoffspeichernden Werkstoffs und/oder des Katalysationsmittels diese mit dem Umgebungsgas reagieren, in dem der Mahlvorgang vonstatten geht, wird der Mahlvorgang vorteilhafterweise unter einer Inertgasatmosphäre durchgeführt, wobei das Inertgas vorzugsweise Argon ist, aber auch prinzipiell Stickstoff sein kann. Es sei aber darauf hingewiesen, daß das Verfahren grundsätzlich auch unter einer Atmosphäre aus Umgebungsluft, aus Wasserstoff oder auch im Vakuum durchgeführt werden kann in Abhängigkeit der ausgewählten Art des dem metallhaltigen Werkstoff zugrunde liegenden Metalls (im Sinne der obigen Definition) und in Abhängigkeit des gewählten Katalysationsmittels. Verbindungen eines Metalls mit einem Element der VI. und/oder VII. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente oder das Metallhydroxid können auch durch Mahlen mit organischen Lösungsmitteln in situ hergestellt werden.

Wenn das Katalysationsmittel als flüssige organische Verbindung vorliegt, ist kein Mahlen zum Erreichen einer homogenen Verteilung erforderlich, so daß die Mahldauer insgesamt deutlich reduziert werden kann.

15

12.

Die Erfindung wird nun unter Bezugnahme auf die zwei Figuren zusammenfassend im einzelnen dargestellt. Darin zeigen:

Fig. 1 ein Verlauf der Wasserstoffabsorptions- und Desorptionskinetik von Magnesium mit 2 mol% Tetraisopropylorthotitanat mit einer Mahldauer von 1 Min. bei einer Temperatur von 300° C und

Fig. 2 einen Vergleich der Wasserstoffdesorptionskinetik von Magnesium mit 2 mol% und einer Mahldauer von 1 Min. und 1 mol% Cr₂O₃ mit einer Mahldauer von 100 Std. bei einer Temperatur von 300° C im Vakuum.

Der metallhaltige, wasserstoffspeichernde Werkstoff wird als Wasserstoffspeicher, der geladen und entladen werden kann, genutzt. Der chemisch-physikalische Vorgang der Speicherung von Wasserstoff ist die Hydrierung des Werkstoffs und bei der Entladung die Dehydrierung. Zur Beschleunigung der Hydrierung und der Dehydrierung wird als Katalysationsmittel eine organische bzw. eine metallorganische Verbindung eingesetzt. Der metallhaltige wasserstoffspeichernde Werkstoff wird in pulverförmiger Form bereitgestellt, um eine extrem große Reaktionsoberfläche zur Verfügung zu haben. Der Gehalt an Katalysationsmittel kann beispielsweise 0,005 mol% bis 20 mol%, vorzugsweise bis 50 mol%, betragen.

Um den eigentlichen metallhaltigen, wasserstoffspeichernden Werkstoff und/oder das Katalysationsmittel in pulverförmiger Form vorliegen zu haben, wird bzw. werden das Katalysationsmittel und/oder der metallhaltige Werkstoff einem mechanischen Mahlvorgang unterworfen.

16

13

Unter Bezugnahme auf die Fig. 1 und 2 ist ersichtlich, daß mit Hilfe des erfindungsgemäßen Katalysationsmittels in Form einer metallorganischen Verbindung, im vorliegenden Falle der Zusammensetzung Tetraisopropylorthotitanat $C_{12}H_{26}O_4Ti$, eine noch sehr viel schnellere Wasserstoffabsorptions- und Desorptionskinetik erreicht wird als mit den besten bisher benutzten oxydischen Katalysatoren, wie sie bspw. in der auf die gleiche Anmelderin zurückgehenden DE-A-199 13 714 beschrieben sind. Dort werden die besagten metalloxidischen Katalysationsmittel eingesetzt. Zudem ist es mit dem erfindungsgemäßen Katalysationsmittel auf der Basis von metallorganischen Verbindungen möglich, die Hydrierung des metallhaltigen, wasserstoffspeichernden Werkstoffs bei Temperaturen durchzuführen, die erheblich geringer sind als im Vergleich zu nichtkatalysierten Reaktionen.

17

GKSS-Forschungszentrum Geesthacht GmbH, Max-Planck-Str.
1, 21502 Geesthacht

Metallhaltiger, wasserstoffspeichernder Werkstoff und
Verfahren zu seiner Herstellung

Patentansprüche

1. Metallhaltiger, wasserstoffspeichernder Werkstoff, der zu seiner Hydrierung oder Dehydrierung ein Katalysationsmittel enthält, dadurch gekennzeichnet, daß das Katalysationsmittel wenigstens eine organische Verbindung umfaßt.
2. Metallhaltiger Werkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Verbindung flüssig ist.
3. Metallhaltiger Werkstoff nach einem oder beiden der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Verbindung aus einem Gemisch organischer Verbindungen besteht.
4. Metallhaltiger Werkstoff nach einem oder beiden der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die or-

18

15

ganische Verbindung aus organischen Mischverbindungen besteht.

5. Metallhaltiger Werkstoff nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Verbindung eine metallorganische Verbindung ist.

6. Metallhaltiger Werkstoff nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Metall der metallorganischen Verbindung Li, Be, B, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Cs, Ba, La, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Fr, Ra, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No oder Lw ist.

7. Metallhaltiger Werkstoff nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß dieser eine nanokristalline Struktur aufweist.

8. Metallhaltiger Werkstoff nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der wasserstoffspeichernde Werkstoff eine nanokristalline Struktur aufweist.

9. Metallhaltiger Werkstoff nach einem oder mehreren der Ansprüche 1, 3 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Katalysationsmittel eine nanokristalline Struktur aufweist.

10. Metallhaltiger Werkstoff nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an organischer Verbindung im Bereich zwischen 0,005 mol% und 20 mol%, vorzugsweise im Bereich bis zu 50 mol%, liegt.

19

11. Metallhaltiger Werkstoff nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an organischer Verbindung im Bereich von 2 mol% liegt.

12. Metallhaltiger Werkstoff nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Katalysationsmittel zusätzlich ein Metallkarbonat umfaßt.

13. Metallhaltiger Werkstoff nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Katalysationsmittel zusätzlich eine Verbindung eines Metalls mit einem element der VI. und/oder der VIII. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente umfaßt.

14. Metallhaltiger Werkstoff nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Katalysationsmittel zusätzlich ein Metallhydroxid umfaßt.

15. Verfahren zur Herstellung eines metallhaltigen Werkstoffs nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß der metallhaltige Werkstoff und/oder das Katalysationsmittel einem mechanischen Mahlvorgang unterworfen wird bzw. werden.

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß der Mahlvorgang in Abhängigkeit vom metallhaltigen Katalysationsmittel zeitlich unterschiedlich lang durchgeführt wird.

17. Verfahren nach einem oder beiden der Ansprüche 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, daß der metallhaltige Werkstoff zunächst dem Mahlvorgang unterworfen wird und nachfolgend nach Zugabe des Katalysationsmittels dazu

der Mahlvorgang bezüglich des metallhaltigen Werkstoffs und des Katalysationsmittels fortgesetzt wird,

18. Verfahren nach einem oder beiden der Ansprüche 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, daß das Katalysationsmittel zunächst dem Mahlvorgang unterworfen wird und nachfolgend nach Zugabe des metallhaltigen Werkstoffs dazu der Mahlvorgang bezüglich des Katalysationsmittels und des metallhaltigen Werkstoffs fortgesetzt wird.

19. Verfahren nach einem oder beiden der Ansprüche 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, daß der metallhaltige Werkstoff und das Katalysationsmittel jeweils getrennt einem Mahlvorgang unterworfen und nachfolgend gemischt werden.

20. Verfahren nach einem oder beiden der Ansprüche 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, daß der metallhaltige Werkstoff und das Katalysationsmittel gemeinsam gemahlen werden.

21. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 15 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Dauer des Mahlvorganges im Bereich von 0 bis 200 Std., vorzugsweise im Bereich von 1 Min. bis zu 200 Std. liegt.

22. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß die Dauer des Mahlvorganges im Bereich von 20 Std. bis 100 Std. liegt.

23. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 15 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß der Mahlvorgang unter einer Inertgasatmosphäre durchgeführt wird.

24. Verfahren nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß das Inertgas Argon ist.

25. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 15 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß der Mahlvorgang unter Zugabe eines organischen Lösemittels erfolgt.

26. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 15 bis 21, 25, dadurch gekennzeichnet, daß der Mahlvorgang unter einer CO und/oder CO₂-haltigen Atmosphäre durchgeführt wird.

nd/mk

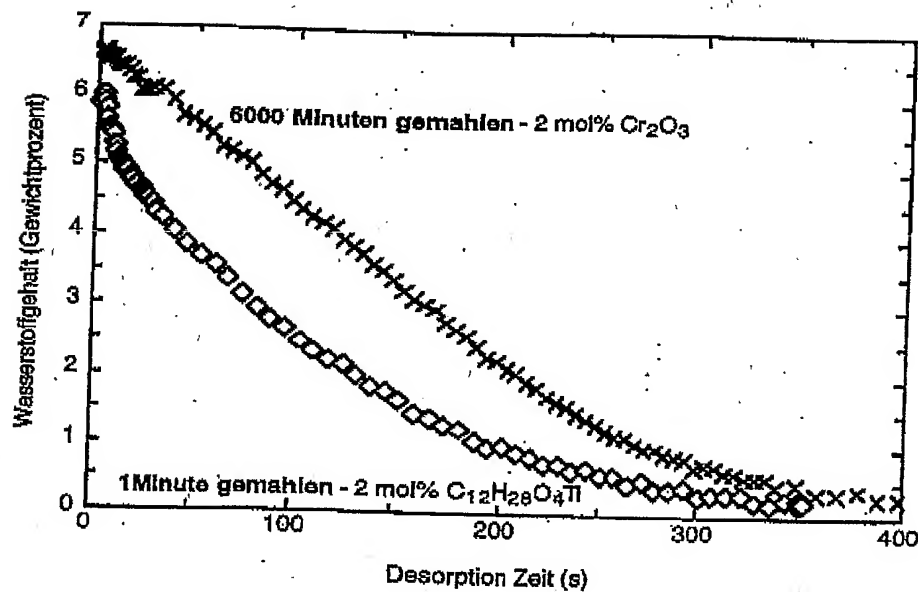
GKSS-Forschungszentrum Geesthacht GmbH, Max-Planck-Str.
1, 21502 Geesthacht

Metallhaltiger, wasserstoffspeichernder Werkstoff und
Verfahren zu seiner Herstellung

Zusammenfassung

(in Verbindung mit Fig. 2)

Es wird ein metallhaltiger, wasserstoffspeichernder Werkstoff vorgeschlagen, der zu seiner Hydrierung oder Dehydrierung ein Katalysationsmittel enthält. Das Katalysationsmittel ist wenigstens eine organische Verbindung. Ein Verfahren zur Herstellung einer derartigen metallhaltigen, wasserstoffspeichernden Verbindung zeichnet sich dadurch aus, daß der metallhaltige Werkstoff und/oder das Katalysationsmittel in Form einer organischen Verbindung einem mechanischen Mahlvorgang unterworfen wird bzw. werden.



22

Fig. 1

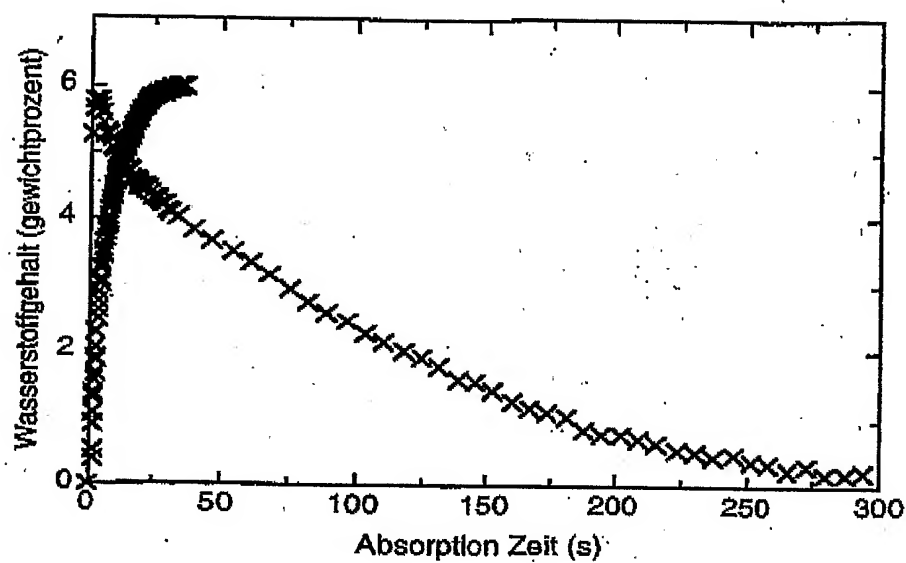


Fig. 2

